

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-021862

(43)Date of publication of application : 24.01.1992

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

(21)Application number : 02-125524

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 17.05.1990

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI  
OMURA TAKESHI  
AKIMOTO KUNIO  
UCHIDA MASAFUMI  
NAKANO SHOICHI

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the toner which is good in rising of the triboelectrification of the toner and has excellent stability by regulating the surface existence quantity and total existence quantity of a charge control agent so as to satisfy specific conditions.

**CONSTITUTION:** The charge control agent is made to exist in the surface layer of toner particles and in addition, the charge control agent is made to exist forcibly in the inside of the toner particles as well. The surface existence quantity (x) and total existence quantity (y) of the charge control agent are so regulated as to satisfy the specific relations. Namely, the quantity 'surface existence quantity' (x) of the charge control agent existing in the surface layer of the toner particles and the quantity 'total existence quantity' (y) existing in the entire part of the toner particles satisfy the equations I and II. In the equations I, II, (x) denotes the piece % of the charge control agent and (y) denotes the weight % of the charge control agent. Not only the rising of the triboelectrification of the toner but the stability thereof as well are improved in this way.

02 (K) 2 (Y) 21 1  
32 (F) 20.1 11

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Searching PAO  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平4-21862

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月24日

G 03 G 9/097

7144-2H G 03 G 9/08

3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑮ 特 願 平2-125524

⑯ 出 願 平2(1990)5月17日

⑰ 発 明 者	山 崎 弘	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	大 村 健	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	秋 本 国 夫	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	内 田 雅 文	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	中 野 祥 一	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 大井 正彦		

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも樹脂と着色剤と荷電制御剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

トナー粒子の表面層に存在する荷電制御剤の量 (x) と、トナー粒子の全体に存在する荷電制御剤の量 (y) が下記式①および②を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

$$\text{式①: } 40 \leq (x) / (y) \leq 1$$

$$\text{式②: } 5 \leq (y) \leq 0.1$$

(ただし、(x) は荷電制御剤の重量%を表し、(y) は荷電制御剤の重量%を表す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電写真法等に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

(従来の技術)

電子写真法の一例においては、感光体上に、

荷電、露光により静電荷像が形成され、この静電荷像はトナーを含む現像剤によって現像されてトナー像が形成され、次いでこのトナー像が転写材に転写され、定着されて可視面像が形成される。一方、転写材に転写されずに感光体上に残留したトナーは、クリーニング手段によりクリーニングされる。

このような電子写真法に使用される現像剤を構成するトナーにおいては、その摩擦帯電性をコントロールするために、通常荷電制御剤がトナー成分として用いられている。

しかるに従来においては、荷電制御剤はバインダー樹脂と共に密着混練されてトナー粒子の内部に含有されるのが一般的であった。

しかし、トナー粒子の内部に荷電制御剤を含有させる技術では、トナー粒子の表面における荷電制御剤の存在状態は、トナーの製造工程における混練条件や粉砕条件等によって大きく変動するため、トナーの摩擦帯電性を適正にコントロールすることが困難である。

このような事情から、荷電制御剤をトナーのバインダー樹脂と共に溶融混練せずに、バインダー樹脂と着色剤等とを溶融混練して得られる核粒子の表面に荷電制御剤を固着させることにより、トナーの摩擦帯電性の向上を図る技術が提案されている（特開昭62-209541号、同63-301964号、同特開昭64-68764号、同63-244056号、同63-318570号、同63-131148号、同62-246043号、同63-2075号公報参照）。

（発明が解決しようとする課題）

上記各公報の技術においても、荷電制御剤が核粒子の表面に確実に存在するため、トナーの摩擦帯電の立上りが良好となり、かつ摩擦帯電の均一性が高くなる利点はある。

しかし、上記公報のいずれの技術においても、荷電制御剤は核粒子の表面のみに固着されるに過ぎないため、トナーの摩擦帯電性が、湿度、温度等の環境条件の影響を受けやすく不安定となる問題がある。すなわち、トナーが摩擦帯電によって一旦は適正な範囲で帯電したとしても、湿度、温

度等の環境条件の影響により、トナーの帯電電荷が経時的にリークし、その結果、画像濃度の低下、トナー飛散を招来する問題がある。

本発明は以上の事情に基づいてなされたものであって、その目的は、摩擦帯電性の立上りが良好で、かつ摩擦帯電性の安定性の高い静電荷再現性用トナーを提供することにある。

（課題を解決するための手段）

以上の目的を達成するため、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、トナー粒子の表面に存在する荷電制御剤は主として摩擦帯電の立上りの向上に大きく貢献するのに対して、トナー粒子の内部に存在する荷電制御剤は摩擦帯電性の安定性に大きく貢献することを見出して本発明を完成したものである。

そこで、本発明の静電荷再現性用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と荷電制御剤とを含有する静電荷再現性用トナーにおいて、トナー粒子の表面層に存在する荷電制御剤の量（以下「表面存在量」という）（ $x$ ）と、トナー粒子の全体に存在

- 3 -

する荷電制御剤の量（以下「全体存在量」という）（ $y$ ）が下記式①および②を満足することを特徴とする。

$$\text{式①: } 40 \geq (x) / (y) \geq 1$$

$$\text{式②: } 5 \geq (y) \geq 0.1$$

（ただし、（ $x$ ）は荷電制御剤の割合％を表し、（ $y$ ）は荷電制御剤の重量％を表す。）

すなわち、本発明は、トナー粒子の表面層に荷電制御剤を存在させるのみならず、トナー粒子の内部にも荷電制御剤を強制的に存在させ、かつ荷電制御剤の表面存在量（ $x$ ）と全体存在量（ $y$ ）を特定の関係式を満足するように規定した点において、従来とは全く異なる技術思想に基づいて完成されたものであり、斯かる構成を採用することによって、トナーの摩擦帯電性の立上りのみならずその安定性をも格段に向上させることができるものである。

本発明において、トナー粒子の「表面層」とは、トナー粒子の表面より深さ5nm以内の表層部分をいうものと定義する。

- 4 -

また、本発明において、荷電制御剤の「表面存在量（ $x$ ）」とは、ESCA（XPS）によって、トナー粒子の表面層に存在する元素個数比率を求め、次にトナー成分であるバインダー樹脂、着色剤、荷電制御剤等の各構成化合物の存在元素比率ESCA（XPS）によってを求め、さらにトナー粒子の表面層に存在する元素個数比率から表面層に存在する荷電制御剤の量（ $x$ ）を個数比率で算出して得られた値をいうものと定義する。

また、本発明において、荷電制御剤の「全体存在量（ $y$ ）」とは、トナー粒子の全体に対する荷電制御剤の存在割合を重量％で表したものであり、その測定方法は特に限定されず、例えば荷電制御剤の配合比率から算出する方法、トナーから荷電制御剤を抽出してその量を定量する方法等の種々の方法を使用することができる。

以上のように、本発明においては、荷電制御剤の表面存在量（ $x$ ）と全体存在量（ $y$ ）とが上記式①および②を満足していることが必要であるが、表面存在量（ $x$ ）と全体存在量（ $y$ ）の比（ $x$ ）

- 5 -

-678-

- 6 -

$\rho(y)$  の値が1未満の場合は、トナー粒子の表面における荷電制御剤の存在量が不足するため十分な摩擦帯電電荷が得られず、画像濃度の低下により画像濃度の低下を招き、またトナー飛散の発生も多くなる。

一方、比  $(x)/\rho(y)$  の値が40を超える場合は、トナー粒子の内部における荷電制御剤の存在量が不足するため、摩擦帯電によって生じた電荷がリークしやすく、トナーの摩擦帯電性が不安定となり、その結果、画像の形成を繰り返すに比べて画質が劣化する。

また、荷電制御剤の全体存在量  $(Y)$  が 0.1 重量%未満の場合は、トナー粒子における荷電制御剤の全体量が不足するため、十分な摩擦帯電電荷が得られず、画像濃度の低下を招き、トナー飛散の発生も多くなる。一方、全体存在量  $(Y)$  が 5 重量%を超える場合は、トナー粒子における荷電制御剤の全体量が過剰となるため、トナーの摩擦帯電性の低下を招き、特に高湿環境条件下において画像濃度が低下する。

- 7 -

粉砕造粒法は、バインダー樹脂と、着色剤と、荷電制御剤と、必要に応じて用いられるその他のトナー成分とを混合し、溶融混練し、粉砕し、分級して、所定の体積平均粒径（1〜30  $\mu\text{m}$  程度）の微粒子を製造する方法である。

混合造粒法は、バインダー樹脂を構成するモノマー中に、着色剤、荷電制御剤、必要に応じて用いられるその他のトナー成分を存在させて、懸濁重合法、乳化重合法等により前反応させ、所定の体積平均粒径（1〜30  $\mu\text{m}$  程度）の微粒子を製造する方法である。

次に、微粒子の表面に荷電制御剤を固着させてトナー粒子の表面層に荷電制御剤を含有させる。具体的には、次の方法を採用することができる。

#### (1) 機械的処理法

体積平均粒径が1〜30  $\mu\text{m}$  程度の微粒子と、荷電制御剤の粒子とを、V型ブレンダー等の混合攪拌装置により混合、攪拌し、荷電制御剤の粒子を微粒子の表面に静電気力により付着させる。

あるいは得られた混合物をハイブリダイザー、自

また、本発明においては、荷電制御剤の表面存在量  $(x)$  は、特に限定されるものではないが、好ましくは5〜40個数%の範囲である。表面存在量  $(x)$  が5個数%未満になるとトナー粒子の表面における荷電制御剤の存在量が不足して、摩擦帯電性が低下し、画像濃度の低下を招きやすい。一方、表面存在量  $(x)$  が40個数%を超えるとトナー粒子の表面における荷電制御剤の存在量が過剰となり、トナーの表面抵抗が減少し、摩擦帯電電荷のリークが生じやす、特に高湿環境条件下において画像濃度の低下を招きやすい。

次に、本発明のトナーを製造する方法について説明する。

本発明のトナーにおいては、既述のように、トナーの表面のみならず内部にも荷電制御剤を含有させることが必要であるため、まず、内部に荷電制御剤、バインダー樹脂、着色剤が必須成分として含有された微粒子を製造する。

微粒子を製造する方法としては、粉砕造粒法、混合造粒法等を採用することができる。

- 8 -

由ミル、オンダミル等の粉砕機を改良した衝撃式表面処理装置に投入して、当該混合物に機械的衝撃力を繰り返し付与することにより微粒子の表面に荷電制御剤を固着させる。

また、ハイブリダイザー等の衝撃式表面処理装置を用いて、摩擦力を弱めた状態で、微粒子と荷電制御剤の粒子とを混合攪拌して微粒子の表面に荷電制御剤の粒子を静電気力により付着させ、次いで同じ装置により、摩擦力を強めた状態で、上記混合物をさらに混合攪拌して、当該混合物に機械的衝撃力を繰り返し付与することにより微粒子の表面に荷電制御剤を固着させてもよい。

なお、荷電制御剤の粒子は、荷電制御剤のみからなる粒子、またはバインダー樹脂中に荷電制御剤が5〜50重量%の割合で分散含有された粒子のいずれであってもよい。また、荷電制御剤の粒子は、固着性を向上させる観点から、微粒子の粒径の1/5以下の小径であることが好ましい。

#### (2) 表面塗布法

この方法は、荷電制御剤を溶解した溶媒

- 9 -

- 679 -

- 10 -

分散媒に分散させて得られる塗液または分散液を、被塗面に噴霧し乾燥して被塗物の表面に荷電制御剤を固着させる方法である。

なお、塗液または分散液には、荷電制御剤の固着を確実にするために、バインダー樹脂を適量含有させてもよい。

### (3) スプレードライ法

この方法は、被塗物と荷電制御剤粒子とを乾式法で混合攪拌した後、これに熱を加えて被塗物の表面に荷電制御剤を熱的に固着させる方法である。

以上のようにして被塗物の表面に荷電制御剤が固着されたものをそのままトナーとして用いてもよいし、必要に応じてさらに分級してもよい。

本発明においては、トナーの摩擦帯電性のコントロールを容易にする観点から、トナー粒子の内部に存在させる荷電制御剤と、表面層に存在させる荷電制御剤とは同種のものであることが好ましい。

次に、本発明のトナーを構成する成分について説明する。

- 11 -

ーミン3B、紺青、フタロシアニンブルー、酞菁銅フタロシアニン、このほかに必要に応じて、褐色、赤色、緑色等の有色顔料、酸化チタン、オイルブラックのような白色、黒色の顔料もしくは染料等を用いることができる。着色剤の配合量は、バインダー樹脂 100重量部に対して0~10重量部の範囲である。

荷電制御剤としては、例えばフェットシェパルツHBN、ニグロンベース、ブリリアントスピリット、ザボンシェパルツX、セレスシェパルツRG、銅フタロシアニン染料等の染料、合金染料、C.I.ソルベントブラック1、2、3、5、7、C.I.アシッドブラック123、22、23、28、42、43、オイルブラック (C.I. No. 26150)、スピロンブラック等の染料、第4級アンモニウム塩、ナフテン、炭素黒、脂肪炭もしくは脂肪炭の金属石ケン、コロイダルシリカ等がある。また、荷電制御剤の市販品としては、ボントロンS-34、E-81、E-82、E-87 (以上、オリエント化学工業社製)、スピロンブラックTRH (保土ヶ谷化学工業社製)、

- 13 -

本発明においては、バインダー樹脂と、着色剤と、荷電制御剤とを必須の成分として用いるが、必要に応じてその他のトナー成分を併用してもよい。

バインダー樹脂としては、例えばポリスチレン系樹脂、スチレンと、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、マレイン酸エステル等とのスチレンを含む共重合体樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、炭化水素系樹脂、石油系樹脂、塩素化パラフィン等を用いることができる。

着色剤としては、例えば亜鉛黄、黄色酸化鉄、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエロー、ベンガラ、パーマネントレッド、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチャンレッドC型塩、ウオッチャンレッドM型塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントルーマーミン6B、ブリリアントカ

- 12 -

CCA-7 (ICI社製) 等がある。

必要に応じて用いられるその他のトナー成分としては、ワックス等の溶剤、コロイダルシリカ等の流動性付与剤、低分子量ポリプロピレン等のオフセット防止剤等がある。

また、本発明において、磁性トナーを得る場合には、磁性体がトナー成分として用いられる。漸近的磁性体としては、各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイト等の鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン等の合金もしくは化合物を用いることができる。磁性体の平均粒径は $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。磁性体の配合量は、トナー全体の20~60重量%の範囲である。

また、本発明においては、以上のようにして得られるトナーに、さらに疎水性シリカ等の流動性向上剤を外部から添加混合してトナーを構成してもよい。

本発明のトナーは、キャリアと混合されて二成分現像剤を構成する二成分トナーであってもよく、

- 14 -

またキャリアを用いずにトナーのみからなる一成分現像剤を構成する一成分トナーであってもよい。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を表す。

<実施例1>

ポリエステル樹脂 ..... 56 部

磁性粉 ..... 44 部

(EPT-1000、戸田工業社製)

荷電制御剤 ..... 0.5 部

(S-34、オリエント化学工業社製)

以上の材料を混合し、練肉、粉碎、分級を行い、体積平均粒径が $11\mu\text{m}$ の炭粒子Aを得た。

この炭粒子Aの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(S-34)を微粉砕して得られた平均粒径が約 $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子を0.1部添加し、これらをヘンシェルミキサーにより10分間にわたり混合した。

- 15 -

なお、定量計算には、

炭素=C 1s、酸素=O 1s、鉄=Fe 1s

の元素ピークを使用し、そのピーク面積強度を求め、「HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY」(Perkin-Elmer社製)による感度係数から感度校正を行って元素比率を算出した。

また、荷電制御剤の全体存在量(y)は推算法によって測定した。

その結果、処理粒子Aの荷電制御剤の表面存在量(x)は16(重量%)、荷電制御剤の全体存在量(y)は0.56重量%、比(x)/(y)の値は28.6であった。

次いで、上記処理粒子Aに対して、炭水性シリカ(R-972、アエロジル社製)を0.4重量%となる割合で外蔵から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合して本発明のトナー1を得た。

<実施例2>

ポリエステル樹脂 ..... 56 部

磁性粉 ..... 44 部

(EPT-1000、戸田工業社製)

- 17 -

ここで、得られた混合物をSEMにより観察したところ、炭粒子Aの表面に荷電制御剤の粒子が均一に付着していることが確認された。

次いで、この混合物をハイブリダイズシステムに投入し、周速 $80\text{m/sec}$ 、処理温度 $40\sim 60^\circ\text{C}$ の条件で、10分間にわたり乾燥処理を行い、処理粒子Aを得た。

ここで、得られた処理粒子Aの表面をSEMにより観察したところ、炭粒子Aの表面に荷電制御剤が確実に固着していることが確認された。

また、得られた処理粒子Aを超音波洗浄器に投入して10分間にわたり洗浄処理を行ったところ、荷電制御剤の遊離は観察されなかった。

以上の処理粒子Aについて、ESCA(XPS)により分析を行った。すなわち、Perkin-Elmer社製の「PHI Model 560 ESCA/SAM」を用いて、X線出力を $15\text{ kV}$ 、 $26.7\text{ mA}$ とし、処理粒子Aを断面テープ上に散布してこれを試料台に固定して、ESCA(XPS)により、荷電制御剤の表面存在量(x)を測定した。

- 16 -

荷電制御剤 ..... 0.5 部

(CICA-7、ICI社製)

以上の材料を混合し、練肉、粉碎、分級を行い、体積平均粒径が $11\mu\text{m}$ の炭粒子Bを得た。

この炭粒子Bの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(CICA-7)の粒子を0.2部添加し、ヘンシェルミキサーにより10分間にわたり混合した。

得られた混合物をSEMにより観察したところ、炭粒子Bの表面に荷電制御剤の粒子が均一に付着していることが確認された。

次いで、この混合物をフリップトロン(川崎重工業社製)に投入し、 $150^\circ\text{C}$ の熱風下、周速 $50\text{m/sec}$ の条件で乾燥処理を行い、処理粒子Bを得た。

処理粒子Bの表面をSEMにより観察したところ、炭粒子Bの表面に荷電制御剤が確実に固着していることが確認された。

また、処理粒子Bを超音波洗浄器に投入して10分間にわたり洗浄処理を行ったところ、荷電制御剤の遊離は観察されなかった。

- 18 -

- 681 -

以上の処理粒子Bについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=22個数%、(y)=0.61質量%、(x)/(y)=36であった。

次いで、上記処理粒子Bに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー2を得た。

#### <実施例3>

スチレン/アクリル樹脂 ..... 56 部  
 磁性粉 ..... 44 部  
 (EPT-305, 戸田工業社製)  
 荷電制御剤 ..... 1 部  
 (TRH, 保土ヶ谷化学工業社製)

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Cを得た。

この核粒子Cの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(TRH)の粒子を0.5部添加して、実施例1と同様にして処理粒子Cを得た。

以上の処理粒子Cについて、実施例1と同様に

- 19 -

存在量(y)を測定したところ、(x)=33個数%、(y)=0.85質量%、(x)/(y)=38.8であった。

次いで、上記処理粒子Dに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー4を得た。

#### <実施例5>

ポリエステル樹脂 ..... 56 部  
 磁性粉 ..... 44 部  
 (EPT-305, 戸田工業社製)  
 荷電制御剤 ..... 1.5 部  
 (E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Eを得た。

この核粒子Eの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(E-82)の粒子を0.5部添加して、実施例1と同様にして処理粒子Eを得た。

以上の処理粒子Eについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=34個数%、

- 21 -

して荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=32個数%、(y)=1.39質量%、(x)/(y)=23であった。

次いで、上記処理粒子Cに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー3を得た。

#### <実施例4>

スチレン/アクリル樹脂 ..... 56 部  
 磁性粉 ..... 44 部  
 (EPT-305, 戸田工業社製)  
 荷電制御剤 ..... 0.5 部  
 (E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Dを得た。

この核粒子Dの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(E-82)の粒子を0.5部添加して、実施例1と同様にして処理粒子Dを得た。

以上の処理粒子Dについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存

- 20 -

在量(y)を測定したところ、(x)=18.4個数%、(y)=1.85質量%、(x)/(y)=18.4であった。

次いで、上記処理粒子Eに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー5を得た。

#### <実施例6>

ポリエステル樹脂 ..... 56 部  
 磁性粉 ..... 44 部  
 (EPT-305, 戸田工業社製)  
 荷電制御剤 ..... 1.0 部  
 (E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Fを得た。

この核粒子Fの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(E-82)の粒子を1.0部添加して、実施例2と同様にして処理粒子Fを得た。

以上の処理粒子Fについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=45個数%、(y)=1.85質量%、(x)/(y)=24.3であ

- 22 -

- 682 -



った。

次いで、上記処理粒子Fに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー6を得た。

#### <実施例7>

ポリエステル樹脂	56 部
粘性粉	44 部
(EPT-305, 戸田工業社製)	
荷電制御剤	1.0 部
(E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)	

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Gを得た。

この核粒子Gの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(E-82)の粒子を0.1部添加して、実施例2と同様にして処理粒子Gを得た。

以上の処理粒子Gについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=15個数%、(y)=1.85重量%、(x)/(y)=8.1であった。

- 23 -

同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー8を得た。

#### <比較例1>

ポリエステル樹脂	56 部
粘性粉	44 部
(EPT-305, 戸田工業社製)	

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして比較用の核粒子aを得た。

この比較用の核粒子aの100部に対して、荷電制御剤(S-34, オリエント化学工業社製)の粒子を1.0部添加して、実施例1と同様にして比較用の処理粒子aを得た。

以上の処理粒子aについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=46個数%、(y)=0.85重量%、(x)/(y)=54.1であった。

次いで、上記処理粒子aに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して比較用トナー1を得た。

- 25 -

次いで、上記処理粒子Gに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して本発明のトナー7を得た。

#### <実施例8>

ポリエステル樹脂	94 部
カーボンブラック	6 部
(モーガルL, キャボット社製)	
荷電制御剤	1.0 部
(E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)	

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして核粒子Hを得た。

この核粒子Hの100部に対して、上記と同様の荷電制御剤(E-82)の粒子を0.1部添加して、実施例2と同様にして処理粒子Hを得た。

以上の処理粒子Hについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=15個数%、(y)=1.85重量%、(x)/(y)=8.1であった。

次いで、上記処理粒子Hに対して、実施例1と

- 24 -

#### <比較例2>

ポリエステル樹脂	94 部
カーボンブラック	6 部
(モーガルL, キャボット社製)	

以上の材料を用いて、実施例1と同様にして比較用の核粒子bを得た。

この比較用の核粒子bの100部に対して、荷電制御剤(E-82, 保土ヶ谷化学工業社製)の粒子を1.0部添加して、実施例1と同様にして比較用の処理粒子bを得た。

以上の処理粒子bについて、実施例1と同様にして荷電制御剤の表面存在量(x)および全体存在量(y)を測定したところ、(x)=52個数%、(y)=0.38重量%、(x)/(y)=66.5であった。

次いで、上記処理粒子bに対して、実施例1と同様にして疎水性シリカを添加し混合して比較用トナー2を得た。

#### <テスト1>

本発明のトナー1〜7および比較用トナー1の

- 26 -

それぞれを二成分系現像剤として用いて、コニカ製のプリンター「LP-3015」により、①温度10℃、相対湿度20%、②温度20℃、相対湿度55%、③温度33℃、相対湿度85%の各環境条件下において、コピー画像を5万枚にわたり連続して形成するテストを行った。

なお、上記プリンター「LP-3015」は、積層型の有機感光体を搭載した二成分系現像剤用の画像形成装置であって、反転現像方式を採用した構造のものである。

このプリンターの要部の概略を第1図に示す。同図において、1は有機感光体、2は現像スリーブ、3はドクターブレード、4はトナーアジテーター、5はトナーホッパー、6はトナーカートリッジである。

この装置においては、トナーホッパー5に存在するトナーがトナーアジテーター4により攪拌され、現像スリーブ2へ搬送される。現像スリーブ2の表面に電気力により担持されたトナーは、ドクターブレード3によって厚さが規制されて落層

の現像剤層が形成され、現像スリーブ2および/またはドクターブレード3等によって除層帯電される。この現像剤層が、有機感光体1と現像スリーブ2とが対向する反転領域に供給されて現像が行われる。

現像領域において有機感光体1と現像スリーブ2との間隙の最小値すなわち現像ギャップDadは0.15mmであり、ドクターブレード3によって厚さが規制された現像剤層の厚さは0.20mmである。

また、現像スリーブ2には、DC成分が-300V、AC成分が-400〜-200V<sub>rms</sub>の現像バイアスが印加されており、有機感光体1の表面電位は、集電電極を-580V、露光電極を-80Vとした。

以上のテストの結果、本発明のトナー1〜7を用いた場合は、いずれの環境条件下においても、5万枚に至るまで反射率が1.2以上の高濃度の画像を安定に形成することができた。

しかし、比較用トナー1を用いた場合は、特に温度33℃、相対湿度85%の高湿度環境条件下においては、3万枚を超えた頃より画像濃度の低下が生

- 27 -

じ、反射率が0.9程度にまで低下した。

<テスト2>

本発明のトナー8および比較用トナー2については、各トナーと、フエライト芯材の表面にステレン/アクリル樹脂を被覆してなるキャリアとを混合して、トナー濃度が4重量%の二成分系現像剤を調製し、これらの二成分系現像剤を用いて、コニカ製のプリンター「LP-3015」の改造機により、①温度10℃、相対湿度20%、②温度20℃、相対湿度55%、③温度33℃、相対湿度85%の各環境条件下において、コピー画像を5万枚にわたり連続して形成するテストを行った。

なお、上記プリンター「LP-3015」の改造機は、現像器を二成分系現像器に改造したものであり、現像ギャップDadは0.35mm、現像剤層の厚さは0.20mmとしたほかは実写テスト1と同様の条件である。

以上のテストの結果、本発明のトナー8を用いた場合は、いずれの環境条件下においても、5万枚に至るまで反射率が1.2以上の高濃度の画像

を安定に形成することができた。

しかし、比較用トナー2を用いた場合は、特に温度33℃、相対湿度85%の高湿度環境条件下においては、3万枚を超えた頃より画像濃度の低下が生じ、反射率が0.9程度にまで低下した。

<テスト3>

本発明のトナー1〜8および比較用トナー1〜2のそれぞれに炭粉キャリア(DSP-138、同和炭粉社製)を加えてトナー濃度が3重量%の現像剤を調製し、これらの現像剤を装置として「YS-2型」(ヤヨイ社製)により振とうさせてトナーの帯電量をブローオフ装置により測定するテストを行った。

帯電量の測定時点は、振とう時間が1分経過した時(1分値)、10分経過した時(10分値)、20分経過した時(20分値)の3点とし、帯電量の経時的な変化を調べた。

また、帯電量の測定時の環境条件は、①温度10℃、相対湿度20%、②温度20℃、相対湿度55%、③温度33℃、相対湿度85%の3通りとし、帯電量

- 28 -

- 684 -

- 29 -

の環境依存性を弱めた。

以上の結果を後記第1表～第3表に示す。

第 1 表

(温度10℃、相対湿度20%)

トナーNo	トナーの帯電量 (μC/g)		
	1分値	10分値	20分値
本発明のトナー1	-22.1	-23.1	-23.5
本発明のトナー2	-24.1	-24.4	-24.2
本発明のトナー3	-25.1	-25.3	-25.6
本発明のトナー4	-22.3	-23.4	-23.5
本発明のトナー5	-22.6	-22.3	-23.0
本発明のトナー6	-23.6	-23.1	-22.9
本発明のトナー7	-22.3	-23.3	-24.7
本発明のトナー8	-18.5	-19.2	-18.7
比較用トナー1	-23.9	-22.8	-20.9
比較用トナー2	-19.8	-19.0	-17.8

- 31 -

第 3 表

(温度30℃、相対湿度85%)

トナーNo	トナーの帯電量 (μC/g)		
	1分値	10分値	20分値
本発明のトナー1	-19.8	-18.7	-17.8
本発明のトナー2	-18.7	-17.9	-16.8
本発明のトナー3	-19.0	-18.6	-17.5
本発明のトナー4	-18.8	-18.5	-16.9
本発明のトナー5	-18.7	-17.8	-16.8
本発明のトナー6	-17.8	-16.8	-15.9
本発明のトナー7	-18.8	-17.6	-17.0
本発明のトナー8	-17.8	-17.0	-16.8
比較用トナー1	-20.8	-12.0	-7.5
比較用トナー2	-16.8	-13.0	-9.8

- 33 -

第 2 表

(温度20℃、相対湿度55%)

トナーNo	トナーの帯電量 (μC/g)		
	1分値	10分値	20分値
本発明のトナー1	-21.5	-22.0	-22.8
本発明のトナー2	-22.7	-23.1	-23.0
本発明のトナー3	-21.8	-22.9	-22.1
本発明のトナー4	-20.8	-20.9	-20.0
本発明のトナー5	-21.8	-22.0	-21.9
本発明のトナー6	-20.9	-21.3	-21.0
本発明のトナー7	-22.0	-22.8	-22.0
本発明のトナー8	-21.2	-22.6	-23.7
比較用トナー1	-23.7	-18.0	-16.0
比較用トナー2	-18.0	-16.5	-13.0

- 32 -

以上の第1表～第3表から、本発明のトナーによれば、トナーの摩擦帯電性の経時的な変化が少なく、しかも環境依存性が少なく、極めて安定した摩擦帯電性を示すことが明らかである。

これに対して、比較用トナーでは、特に温度30℃、相対湿度85%の高湿環境条件下において、トナーの摩擦帯電性の安定性があることが明らかである。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、荷電制御剤をトナー粒子の表面のみならず、内部にも強制的に存在させ、しかも荷電制御剤の表面存在量(X)と全体存在量(Y)を特定の条件を満たすように規定したので、トナーの摩擦帯電性の立上りが良好であるうえ、トナーの摩擦帯電性の安定性が格段に優れたものである。

従って、多数回にわたり画像を形成するときにも、画線濃度の低下を伴わずに安定した画像を形成することができる。

また、トナーの摩擦帯電性の環境依存性が少な

- 34 -

いために、特に高温の環境条件下においても高濃度の画像を安定に形成することができる。

4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例のテスト1に使用したプリンターの要部の概略を示す説明図である。

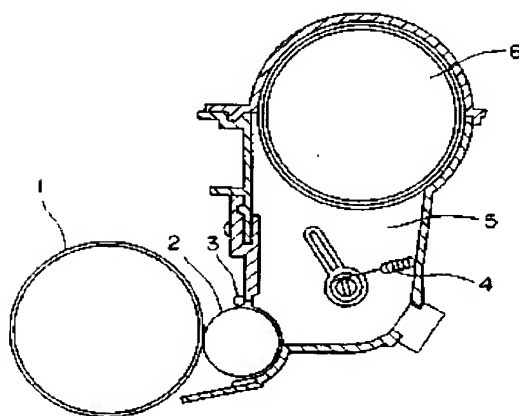
- 1…有線感光体      2…現像スリーブ  
3…ドクターブレード      4…トナーアジテーター  
5…トナーホッパー      6…トナーカートリッジ

代理人 弁理士 火 井 正



- 3 5 -

ホ | ☒



- 686 -